

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-060447

(43)Date of publication of application : 03.03.1998

(51)Int.Cl.

C09K 21/02
C09K 21/06
C09K 21/10
C09K 21/12
C09K 21/14
D06M 13/438
D06M 15/00
D21H 19/10

(21)Application number : 08-244232

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.08.1996

(72)Inventor : UENO YOSHIYUKI

(54) FLAME RETARDER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flame retarder composition for a cellulosic material capable of supplying into a market in as state of a highly concentrated aqueous solution or an aqueous dispersion irrespective of modifying (methylation, etc.) with formalin, low in fire retardancy, coloring and deterioration of paper strength after heat-treating.

SOLUTION: This flame retarder composition is composed of an aqueous solution or an aqueous dispersion containing (A) at least one kind of salt selected from a guanidine salt, an ammonium salt and a metallic salt of groups I to III elements of at least one kind of an inorganic acid selected from sulfamic acid, phosphoric acid, polyphosphoric acid, boric acid and sulfuric acid and (B) at least one kind of a water-soluble polymer selected from a polystyrene sulfonic acid-based water-soluble polymer, a polyvinyl alcohol-based polymer, a polyoxyalkylene-based water-soluble polymer, a polyacrylamide-based water-soluble polymer, a polycarboxylic acid-based water-soluble polymer and a cellulosic water-soluble polymer as essential components and an amount of the component B is 0.05-10wt.% based on the weight of the component A, and the content of the component A is 40wt.% based on whole weight of the composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-60447

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K	21/02		C 0 9 K	21/02
	21/06			21/06
	21/10			21/10
	21/12			21/12
	21/14			21/14
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-244232

(22) 出願日 平成8年(1996) 8月26日

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 上野 義之

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 難燃剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 ホルマリンで変性(メチロール化等)しなくとも高濃度水溶液もしくは水性分散液で市場に供給することができ、難燃性に優れ、加熱処理後の着色および紙力劣化が少ないセルロース系材料用難燃剤組成物を提供する。

【解決手段】 スルファミン酸、リン酸、ポリリン酸、ホウ酸および硫酸から選ばれる1種以上の無機酸のゲアニジン塩、アンモニウム塩およびI~III族の金属塩から選ばれる少なくとも1種の塩(A)と、ポリスチレンスルホン酸系水溶性高分子、ポリビニルアルコール系水溶性高分子、ポリオキシアルキレン系水溶性高分子、ポリアクリルアミド系水溶性高分子、ポリカルボン酸系水溶性高分子およびセルロース系水溶性高分子から選ばれる少なくとも1種の水溶性高分子(B)とを必須成分として含有する水溶液もしくは水性分散体からなり、

(B)の量が(A)の重量に対して0.05~10重量%であり、かつ(A)の含有量が組成物全量に基づいて少なくとも40重量%であることを特徴とする難燃剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 スルファミン酸、リン酸、ポリリン酸、ホウ酸および硫酸から選ばれる 1 種以上の無機酸のグアニジン塩、アンモニウム塩および I~III 族の金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の塩 (A) と、ポリスチレンスルホン酸系水溶性高分子、ポリビニルアルコール系水溶性高分子、ポリオキシアルキレン系水溶性高分子、ポリアクリルアミド系水溶性高分子、ポリカルボン酸系水溶性高分子およびセルロース系水溶性高分子から選ばれる少なくとも 1 種の水溶性高分子 (B) とを必須成分として含有する水溶液もしくは水性分散体からなり、

(B) の量が (A) の重量に対して 0.05~10 重量%であり、かつ (A) の含有量が組成物全量に基づいて少なくとも 40 重量%であることを特徴とする難燃剤組成物。

【請求項 2】 (A) が、無機酸のアンモニウム塩とジシアンジアミドとを (1~3):1 のモル比で反応させて得られる無機酸のグアニジン塩である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】 (A) が、スルファミン酸グアニジン (a1) と、スルファミン酸カルシウムおよび/またはスルファミン酸マグネシウム (a2) とからなり、(a1) と (a2) の重量比が (10~90):(90:10) である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】 (B) が、重量平均分子量 5,000~1,000,000 のポリスチレンスルホン酸系水溶性高分子および/または酸化度 65~100 モル%、重合度 100~5,000 のポリビニルアルコール系水溶性高分子である請求項 1~3 いずれか記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセルロース系材料用の難燃剤組成物に関する。さらに詳しくは、難燃性に優れ、加熱後の着色や紙力劣化の少ない非ホルマリン系の難燃剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、紙製品等のセルロース系材料に用いられる難燃剤としては、スルファミン酸グアニジンとメチロール化スルファミン酸グアニジンの混合物（例えば特開昭 60-199094 号公報）、スルファミン酸グアニジンとホルマリンの反応生成物（例えば特公昭 61-29993 号公報）、スルファミン酸アンモンとジシアンジアミドの混合物にホルマリンを反応させたもの（例えば特開昭 4-45148 号公報）などが知られている。これらのものはいずれもホルマリンで変性（主としてメチロール化）することにより水溶性を高め、通常 40 重量%以上の製品濃度で市場に供給されている。

【0003】また、ホルマリンを使用しない方法としては、従来からのスルファミン酸グアニジンを用いる方法があるが、これは水溶液にしてもその濃度が 40 重量%

程度であり、保管条件によっては 40% 重量を確保できない。また、難燃剤組成物として重要な性能のひとつである処理紙の耐熱性（白度）が劣るものである。また、スルファミン酸と尿素の溶融反応物（特開昭 62-129383 号公報）、スルファミン酸グアニジンのアルキレンオキサイド付加物（特開平 2-70793 号）などが知られているが、これらは水溶液の濃度は 40 重量%以上確保できるものの、処理紙の白度を低下させる問題点がある。

【0004】また、処理紙の白度を低下させないものとして、スルファミン酸の金属塩（特開昭 55-78081 号、開昭 62-129381 号、特開昭 62-129382 号各公報など）、スルファミン酸金属塩のアルキレンオキサイド付加物（特開平 2-289199 号公報）などが提案されているが、これらは難燃剤組成物として重要な性能のひとつである処理紙の強度を低下させる問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】近年環境への関心が高まる中、難燃処理された紙製品中の残存ホルマリンに対する問題が指摘され、従来のようなホルマリンの残存の心配が全くない非ホルマリン系の難燃剤が強く求められている。しかし、ホルマリンを全く使用しない場合、40 重量%の製品濃度が限界であり、保管条件によっては 40 重量%を確保するのも困難である。また、水溶性を高めたものは処理紙の耐熱性（とくに白度および強度）が劣り、これらすべてを満足することは非常に困難であった。本発明の目的は、ホルマリンを全く用いなくても 40 重量%以上の製品濃度を確保でき、しかも難燃性に優れ、加熱後の着色や紙力劣化の少ない非ホルマリン系難燃剤組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる問題点に鑑み鋭意検討した結果、特定の無機酸の塩と特定の水溶性高分子を特定の重量比で併用することにより、高濃度の水系の難燃剤組成物を得ることができることを見だし、本発明に到達した。すなわち本発明は、スルファミン酸、リン酸、ポリリン酸、ホウ酸および硫酸から選ばれる 1 種以上の無機酸のグアニジン塩、アンモニウム塩および I~III 族の金属塩から選ばれる少なくとも 1 種の塩 (A) と、ポリスチレンスルホン酸系水溶性高分子、ポリビニルアルコール系水溶性高分子、ポリオキシアルキレン系水溶性高分子、ポリアクリルアミド系水溶性高分子、ポリカルボン酸系水溶性高分子およびセルロース系水溶性高分子から選ばれる少なくとも 1 種の水溶性高分子 (B) とを必須成分として含有する水溶液もしくは水性分散体からなり、(B) の量が (A) の重量に対して 0.05~10 重量%であり、かつ (A) の含有量が組成物全量に基づいて少なくとも 40 重量%であることを特徴とする難燃剤組成物である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明における無機酸の塩(A)としては、スルファミン酸、リン酸、ポリリン酸、ホウ酸および硫酸から選ばれる1種以上の無機酸のグアニジン塩、アンモニウム塩、周期表Ⅰ～Ⅲ族の金属(リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、バリウム、アルミニウムなど)の塩などの塩類が挙げられる。これらのうち好ましいものはスルファミン酸グアニジン、スルファミン酸カルシウムおよびスルファミン酸マグネシウムであり、さら

に好ましいものはスルファミン酸グアニジンとスルファミン酸カルシウムおよび/またはスルファミン酸マグネシウムとの混合物である。

【0008】上記の無機酸のグアニジン塩は、例えばスルファミン酸グアニジン場合、スルファミン酸アンモニウムとジシアンジアミドとを、通常(1~3):1、好ましくは(1.4~1.8):1のモル比で、通常120~200℃、好ましくは140~180℃の反応温度で溶融塩反応を行うことにより得られる。他の無機酸のグアニジン塩も同様の方法で得ることができる。

【0009】該反応物には、主成分であるスルファミン酸グアニジンのほかに、例えば未反応のスルファミン酸アンモニウム、ジシアンジアミド、さらには副生物であるイミドビススルファミン酸アンモン、イミドビススルファミン酸グアニジンなどが少量含まれていてもよい。

【0010】上記反応において、無機酸のアンモニウム塩のモル比が1未満では、メラミン、アンメリンなどの水不溶解物の含有量が増加し、最終製品の水溶性が低下するとともに難燃性が低下し、3を越えると未反応の無機酸のアンモニウム塩が多量に残存することによるセル

ローズ系素材の加熱時の着色、強度劣化などの原因となる。

【0011】また、スルファミン酸カルシウム、スルファミン酸マグネシウム等は、通常の中和反応で得られる。すなわち、スルファミン酸あるいはスルファミン酸アンモニウムと水酸化カルシウム、スルファミン酸マグネシウムとを当量反応させて得られる。

【0012】スルファミン酸グアニジン(a1)とスルファミン酸カルシウムおよび/またはスルファミン酸マグネシウム(a2)の配合物を得るには、上記のスルファミン酸グアニジンとスルファミン酸カルシウムおよび/またはスルファミン酸マグネシウムを配合することにより得ることができ、また、スルファミン酸あるいはスルファミン酸アンモニウムに、炭酸グアニジンと、水酸化カルシウムおよび/または水酸化マグネシウムとを各配合比になるように中和反応させて得ることもできる。

【0013】上記(a1)と(a2)の重量比は、通常(10~90):(90~10)、好ましくは(50~80):(50~20)、さらに好ましくは(60~70):(40~30)である。(a1)の比率が10未

満では処理紙の強度が低下し、90を超えると処理紙の白度が低下し、いずれの場合も使用に耐えない。

【0014】本発明で用いられる水溶性高分子(B)としては、ポリスチレンスルホン酸系水溶性高分子、ポリビニルアルコール系水溶性高分子、ポリエチレンオキサイド系水溶性高分子、ポリアクリルアミド系水溶性高分子、ポリカルボン酸系水溶性高分子、セルロース系誘導体およびこれらの2種以上の混合物が挙げられ、好ましくはポリスチレンスルホン酸系水溶性高分子、ポリビニルアルコール系水溶性高分子およびこれらの混合物である。

【0015】ポリスチレンスルホン酸系水溶性高分子としては、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリスチレンスルホン酸アンモニウム、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム-マレイン酸共重合物、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム-アクリル酸共重合物、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム-アクリル酸エステル共重合物、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム-アクリルアミド共重合物などが挙げられ、好ましくはポリスチレンスルホン酸ナトリウムおよびポリスチレンスルホン酸アンモニウムである。該ポリスチレンスルホン酸系水溶性高分子の重量平均分子量は、通常5,000~1,000,000、好ましくは10,000~500,000である。

【0016】重量平均分子量が5,000未満では十分な分散効果が得られず、得られた分散物中に経日とともに沈降物が発生して組成物が不均一となり、1,000,000を越えると分散物の粘度が非常に高くなり、取り扱いが困難になる。

【0017】ポリビニルアルコール系高分子としては、鹸化度65~100モル%、重合度100~5,000の、無変性ポリビニルアルコール、カルボキシ基変性ポリビニルアルコール、スルホン酸基変性ポリビニルアルコール、シアノエチル基変性ポリビニルアルコール、非イオン基変性ポリビニルアルコールなどが挙げられ、好ましくは鹸化度70~90モル%、重合度300~1,000の無変性ポリビニルアルコールである。

【0018】該ポリビニルアルコール系高分子の鹸化度が65モル%未満および重合度が100未満では、十分な分散効果が得られず、得られた分散物に経日とともに沈降物の発生して組成物が不均一となり、重合度が5,000を越えると分散物の粘度が非常に高くなり、取り扱いが困難になる。

【0019】本発明において、(A)に対する(B)の配合量は通常0.05~10重量%、好ましくは0.5~5.0重量%である。0.05重量%未満では十分な分散効果が得られず、分散物の安定性が悪く、10重量%を越えると、分散物の粘度が高くなり使用にあたりその取り扱いが困難となる。また、組成物中の(A)の含有量は、組成物全量に基づいて通常少なくとも40

重量%、好ましくは少なくとも60重量%である。40重量%未満では有効成分当りの輸送コストおよび保管コストが高くなり、工業的に実用価値の低いとなる。

【0020】本発明の難燃剤組成物を得る方法としては、①微粉碎した(A)を(B)の水溶液中に添加して部分分散物を得る方法；②(A)を湿式粉碎して微粒化し、(B)を添加、溶解して部分分散物を得る方法；③(A)と(B)を高温で水溶液にし、冷却して(A)の一部を析出させて部分分散物を得る方法；④さらに析出した(A)を湿式粉碎して微粒化し部分分散物を得る方法；などが挙げられ、とくに限定されない。

【0021】難燃剤処理紙を作製する際に、必要に応じて本発明の難燃剤組成物に、他の公知の難燃剤成分を含有させることもできる。該他の公知の難燃剤成分の例としては、グアニジン塩（スルファミン酸グアニジン、硫酸グアニジン、リン酸グアニジン、ホウ酸グアニジン等）；シアノ置換グアニジン塩（スルファミン酸グアニル尿素等）；アミノ置換もしくはアミノ基含有置換グアニジン塩（スルファミン酸アミノグアニジン等）；強酸のアンモニウム塩（スルファミン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム等）；アミノ基含有化合物（ジシアンジアミド、メラミン、ヘキサメチレンテトラミン等）；強酸の金属塩（スルファミン酸マグネシウム等）が挙げられる。これらのうち好ましいものはグアニジン塩類およびアミノ基含有化合物である。

【0022】また、本発明の難燃剤組成物と共に必要により、サイズ剤、デンプン等の表面処理剤、その他の処理剤と併用することも可能である。

【0023】本発明の難燃剤組成物は通常水溶液あるいは水分散液として使用される。その濃度は使用目的によって任意に選択することができるが、固形分重量換算で通常0.5〜60重量%である。

【0024】本発明の難燃剤組成物が適用される対象基材としては、たとえば紙製品（障子紙、襖紙、壁紙、板紙、合成紙など）等のセルロース系材料が挙げられる。また、布等の繊維材料さらには木材、合板、合成木材等の建築材料の難燃加工にも使用できる。

【0025】本発明の難燃剤組成物の基材に対する付着量は、固形分重量換算で通常5〜40重量%、好ましくは8〜25重量%である。

【0026】本発明の難燃剤組成物を基材に適用する方法は、従来行なわれている方法でよく、例えば基材を本発明の組成物またはこれの水希釈液に浸漬後乾燥する方法、サイズプレス、コーター等で塗布する方法、ハケにて塗布する方法などが挙げられる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下において%は重量%を示す。

【0028】なお、性能評価は以下の方法で行った。

塗布量 : 原紙の重量に対する難燃剤有効成分の付着量(%)。

難燃性 : JIS Z 2150(45度メッセルバーナー法)に準拠して炭化長(cm)を測定。

耐熱性(白度) : 200℃×3分間オープン中で加熱処理後、ハンター白色度(%)を測定。

耐熱性(引裂強度) : 200℃×3分間オープン中で加熱処理後、JIS P8116に準拠して引裂強度(g)を測定。

10 経日安定性 : 難燃剤有効成分60%に調整したものを0℃および40℃でそれぞれ保管し、二週間後、1ヶ月後および3ヶ月後の沈降物の有無とを観察した。

評価基準 ○: 沈降物無し、×: 沈降物発生

【0029】製造例1〔(A)の製造例〕

ジシアンジアミド84gとスルファミン酸アンモニウム200gとを混合し、130〜170℃で3時間反応させた。冷却後、粉碎してスルファミン酸グアニジン(A-1)を得た。

【0030】製造例2〔(A)の製造例〕

20 ジシアンジアミド84gとスルファミン酸アンモニウム171gとを混合し、130〜170℃で3時間反応させた。冷却後、粉碎してスルファミン酸グアニジン(A-2)を得た。

【0031】製造例3〔(A)の製造例〕

スルファミン酸94gと水酸化カルシウム37gを水250gに加え中和反応させ、スルファミン酸カルシウムの25%水溶液(A-3)を得た。

【0032】製造例4〔(A)の製造例〕

30 スルファミン酸94gと水酸化マグネシウム29gを水225gに加え中和反応させ、スルファミン酸マグネシウムの25%水溶液(A-4)を得た。

【0033】実施例1〜5

製造例1〜4で得た(A-1)〜(A-4)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム〔三洋化成工業(株)製；ケミスタットSA-9〕およびポリビニルアルコール〔日本合成(株)製；ゴーセノールGL-05〕をそれぞれ表1に示す割合で配合した。これを60℃〜70℃に加熱して均一に溶解するとともに、有効成分60%になるように減圧下で水を留去し冷却した後、析出した結晶物を湿式粉碎机で粉碎し、平均粒径0.3μm〜3μmの分散物を得た。これらの組成物をさらに水で有効成分18%に希釈し、サイズプレス法で紙に処理し、100℃〜105℃に調整したオートドライヤーで乾燥後性能評価を行った。上記各分散物の経日安定性および処理紙の性能評価結果を表2に示す。

【0034】比較例1

50 ジシアンジアミド84gとスルファミン酸アンモニウム200gとを混合し、130〜170℃で3時間反応させた。次いで、ホルマリン(ホルムアルデヒド37%水溶液)81gに、該反応物および水158gを加え、5

0～70℃で2時間加熱して有効成分60%の比較の難燃剤組成物の水溶液を得た。この組成物を水で有効成分18%に希釈し、実施例1と同様の方法で紙に処理し性能評価を行った。上記60%水溶液の経日安定性および処理紙の性能評価結果を表2に示す。

【0035】比較例2

ジシアンジアミド84gとスルファミン酸アンモニウム200gとを混合し、130～170℃で3時間反応させた。次いで、水189gを加え、50～70℃で2時間加熱して有効成分60%の比較の難燃剤組成物の水溶液を得た。この組成物を水で有効成分18%で希釈し、実施例1と同様の方法で紙に処理し性能評価を行った。上記60%水溶液の経日安定性および処理紙の性能評価結果を表2に示す。

【0036】比較例3

製造例3で得た(A-3)を60℃～70℃に加温し、減圧下で水を留去し、有効成分60%の分散物を得た。この組成物を水で有効成分18%に希釈し、実施例1と同様の方法で紙に処理し性能評価を行った。上記分散物

の経日安定性および処理紙の性能評価結果を表2に示す。

【0037】比較例4

製造例4で得た(A-4)を60℃～70℃に加温し、減圧下で水を留去し、有効成分60%の分散物を得た。この組成物を水で有効成分18%に希釈し、実施例1と同様の方法で紙に処理し性能評価を行った。上記分散物の経日安定性および処理紙の性能評価結果を表2に示す。

【0038】比較例5

製造例1の(A-1)60gと製造例3の(A-3)160gとを混合し、60℃～70℃に加温し、減圧下で水を留去し、有効成分60%の分散物を得た。この組成物を水で有効成分18%に希釈し、実施例1と同様の方法で紙に処理し性能評価を行った。上記分散物の経日安定性および処理紙の性能評価結果を表2に示す。

【0039】

【表1】

	(A)	(B)	水
実施例1	A-1 60g A-3 160g	ポリスチレンスルホン 3g 酸ナトリウム	0g
実施例2	A-2 60g A-4 160g	ポリビニルアルコール 1g 	0g
実施例3	A-1 70g A-4 120g	ポリスチレンスルホン 6g 酸ナトリウム	0g
実施例4	A-2 70g A-3 120g	ポリビニルアルコール 2g 	0g
実施例5	A-1 100g 	ポリスチレンスルホン 3g 酸ナトリウム	6.7g

【0040】

【表2】

	塗布量	難燃性 (炭化長)	耐熱性 #1 (白度)	耐熱性 (引裂強度) g	経日安定性 #2 二週 一ヶ月 三ヶ月
	%	cm	%		間後 月後 月後
実 施 例	1	2.0	5.7	7.0 (7.3)	4.1 ○ ○ ○
					(○) (○) (○)
	2	2.0	5.5	6.9 (7.3)	4.1 ○ ○ ○
					(○) (○) (○)
	3	2.0	5.3	6.7 (7.3)	4.3 ○ ○ ○
					(○) (○) (○)
	4	2.0	5.4	6.6 (7.3)	4.4 ○ ○ ○
					(○) (○) (○)
	5	2.0	5.4	5.4 (7.3)	4.7 ○ ○ ○
					(○) (○) (○)
比 較 例	1	2.0	5.5	6.8 (7.3)	4.3 ○ ○ ×
					(○) (○) (○)
	2	2.0	5.7	5.3 (7.3)	4.7 ○ × ×
					(×) (×) (×)
	3	2.0	5.4	6.9 (7.3)	2.3 × × ×
					(×) (×) (×)
	4	2.0	5.2	6.8 (7.3)	1.7 × × ×
					(×) (×) (×)
	5	2.0	5.2	6.9 (7.3)	4.0 × × ×
					(×) (×) (×)

注) *1: 耐熱性の欄の () 内は加熱処理前のハンター白色度を示す。

*2: 経日安定性の欄の upper 段は 40℃、下段の () 内は 0℃における経日安定性を示す。

【0041】

【発明の効果】本発明の難燃剤組成物は従来の難燃剤に較べ下記の効果を奏し、とくに紙製品等のセルロース系材料用難燃剤として極めて有用である。

(1) ホルマリンを使用していないので取り扱い上安全であり、難燃処理物における残存ホルマリンの懸念が全

くない。

(2) ホルマリン変性していないにもかかわらず、高濃度液状化が可能であるため、輸送コストおよび保管コストの低減が可能である。

(3) 60重量%程度の高濃度分散液状態においても長期保存安定性が極めて良好である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

D 0 6 M 13/438

15/00

D 2 1 H 19/10

識別記号

庁内整理番号

F I

D 0 6 M 15/00

D 2 1 H 1/34

D 0 6 M 13/40

技術表示箇所

A